

L1 ANSWER 2 OF 3 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD
AN 1987-252979 [36] WPIDS
DNN N1987-189173 DNC C1987-107006
TI Silver halide photographic material - contains new two-equiv. substd.
phenoxy-phenol cyan coupler for high colour forming speed.
DC E24 G06 P83
PA (KONS) KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD; (KONS) KONICA CORP
CYC 1
PI JP--62173465 A 19870730 (198736)* 27p <--
JP--95099427 B2 19951025 (199547) 36p
ADT JP--62173465 A 1986JP-0016043 19860128; JP--95099427 B2 1986JP-0016043
19860128
FDT JP--95099427 B2 Based on JP--62173465
PRAI 1986JP-0016043 19860128
AN 1987-252979 [36] WPIDS
AB JP 62173465 A UPAB: 19930922

Photographic material contains at least one phenol type cyan coupler of formula (I). In (I) R1 = acylamino, alkylsulphonamido, arylsulphonamido, carbamoyl, sulphamoyl, alkylureido, arylureido, alkyl, amino, alkylsulphonyl, alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl gp., each substd. by at least one carboxyl gp. R2, R4 = halogen, alkyl, alkoxy, NO2, CN, formyl, carboxyl, OH, amino, acylamino, alkylsulphonamido, arylsulphonamido, alkylureido, arylureido, heterocyclylureido, sulphamoyl, carbamoyl, alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl gp. R3 = acylamino, alkylsulphonamido, arylsulphonamido, alkylureido, arylureido, heterocyclylureido, sulphamoyl, carbamoyl, alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl gp. m = an integer of 1 to 4. n = 1 or 2. When m and n each is above 2, m R2's or n R4's may be same or different, respectively.

ADVANTAGE - The material produces cyan image fast to light, heat and moisture (cyan dye remaining after 300 hrs' exposure with a xenon fade-o-meter, after storage at 77 deg. C for 1 week, and after storage at 60 deg. C, 70% RH for 3 weeks are e.g. 71-75%, 80-83% and 80-83%, respectively, as opposed to 55-70%, 60-73% and 68-80%, respectively, using conventional phenol type cyan couplers). It has high cyan colour forming speed (e.g. 97-100, as opposed to 69-91 (relative value) using conventional phenol type cyan couplers) and high max. density (e.g. 2.85-2.89, as opposed to 2.01-2.23 using conventional phenol type cyan couplers). In addn., it enables saving of silver, thinning of film, and rapid processing.

0/0

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-173465

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)7月30日

G 03 C 7/34

8205-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全27頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑯ 特 願 昭61-16043

⑰ 出 願 昭61(1986)1月28日

⑱ 発 明 者 二 宮 英 隆 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

⑲ 出 願 人 小西六写真工業株式会 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
社

⑳ 代 理 人 弁理士 坂口 信昭 外1名

明 細 書

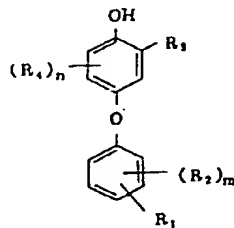
1 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

2 特許請求の範囲

下記一般式(I)で表されるフェノール系シア
ンカブラーを少なくとも1種含有することを特徴
とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)



式中、R₁は少なくとも1個のカルボキシル基で
置換されたアシルアミノ基、アルキルスルホンア
ミド基、アリールスルホンアミド基、カルバモイ
ル基、スルファモイル基、アルキルウレイド基、
アリールウレイド基、アルキル基、アミノ基、ア
ルキルスルホニル基、アルコキシカルボニル基ま

たはアリールオキシカルボニル基を表し、R₁及び
R₂はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、
ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、カルボキシル
基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ
基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホ
ンアミド基、アルキルウレイド基、アリールウレ
イド基、ヘテロ環ウレイド基、スルファモイル
基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基ま
たはアリールオキシカルボニル基を表し、R₂はア
シルアミノ基、アルキルスルホンアミド基、ア
リールスルホンアミド基、アルキルウレイド基、
アリールウレイド基、ヘテロ環ウレイド基、スル
ファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカル
ボニル基またはアリールオキシカルボニル基を表
し、nは0ないし4の整数を表し、mは1ないし
2の整数を表す。但し、n又はmが2以上の場
合、R₂もしくはR₁で表される基は各々同一であっ
ても異なってもよい。

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関し、特に2当量のフェノール系シアンカブラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【発明の背景】

減色法カラー写真は、周知の如く、芳香族第1級アミン系発色現像主薬が、露光されたハロゲン化銀粒子を還元することにより生成する発色現像主薬の酸化生成物とイエロー、シアン、マゼンタ色素を形成するカブラーをハロゲン化銀乳剤中で酸化カブリングすることにより色素画像が形成される。これらの場合、イエロー色素を形成するためのイエローカブラーとしては、一般に開鎖活性メチレン基を有する化合物が用いられ、マゼンタ色素を形成するためのマゼンタカブラーとしては、ピラズロン系、ピラズロトリアゾール系、ピラズリノベンツイミダゾール系、インダズロン系等の化合物が使用され、シアン色素を形成するためのシアンカブラーとしては、フェノール系およびナフトール系化合物が用いられる。

従来、シアン色素を形成するためにフェノール系シアンカブラーの2当量化に関しては種々試みられてきた。

例えば米国特許 2,601,171号はハロゲン原子で置換された例が記載されているが、反応速度は十分ではない。また米国特許 3,227,554号には反応活性点置換成分としてヘテロチオ基、アリールチオ基を有する化合物が記載されているが、抑制剤放出カブラーという特殊な用途には使用できるが、画像形成カブラーとしては色素形成速度が遅いので実用的ではない。

また、反応活性点がスルホンアミド基やアシルアミノ基、イミド基等で置換された化合物も米国特許 3,737,315号、同 3,458,315号、特開昭50-25228号、同51-21828号等に記載されているが色素形成速度はやはり不十分であり、2当量カブラーのメリットを十分に生かすことができない。

2当量カブラーの反応活性点置換成分として最も優れているのは、アルキルオキシ基及びアリー

カブラーの反応活性点が無置換のものを4当量カブラーと呼び、1モルの色素を形成するのに化学量論的に4モルのハロゲン化銀を必要とする。

一方、反応活性点に酸化作用を受けずに離脱し得る基を置換したカブラーを2当量カブラーと呼び、1モルの色素を形成するのに2モルのハロゲン化銀で済むので省銀可能である外、発色反応速度の向上が可能であること等から高感度化あるいはハロゲン化銀写真感光材料の経路化による処理時間の短縮、画像鮮鋭性の向上等様々の改良効果が知られている。

また、カブラーの反応活性点に写真的に有用な基（現像抑制剤、現像促進剤等）もしくはその前駆体を導入し、酸化された現像剤とのカブリング反応によってイメージワイズに写真的に有用な基を放出する化合物が種々知られている。

このように2当量カブラーは、4当量カブラーと比較して本質的に優れた利点と種々の応用性があり、近年多用される傾向にある。

ルオキシ基であり、一部実用化されているものもある。その代表的なものは、米国特許 3,476,563号、同 3,822,248号、特開昭50-112038号、同52-18315号、同54-48237号、同55-32071号、同56-27147号、同56-12643号、同56-27147号、同56-126832号、同54-66129号、同53-105226号、同60-35732号、同60-49336号等に記載されている。

しかしながら、2当量カブラーにおいて感光したハロゲン化銀粒子の現像反応に対する色素形成反応の効率性、まだ低いことが知られている。これらの2つの反応を結びつける協同媒体として、発色現像主薬の酸化生成物が挙げられるが、これ自体不安定なものであることからカブラーとカブリング反応する以前に、反応活性を失い易く、結果として色素形成効率を低くしていると考えられる。また前述した発色現像主薬の酸化体は、それ自体またはその変化した生成物がハロゲン化銀の

潜像を漂白することが知られており、潜像に対する色素の形成効率を低下させる一因となっている。これらのことから2当量カブラーの反応速度をさらに上げることにより高感度化、省銀、腐敗化等がより高いレベルで可能であることが判る。

また、フェノール系シアンカブラーから得られる色素は、光、熱、湿度に対する耐性が優れている必要があり、反応活性点置換成分に対する要求を十分に満足し得る2当量カブラーは未だ知られていなかった。

〔発明の目的〕

従って、本発明の目的は第1に高い発色効率を有する新規な2当量シアンカブラーを使用することにより、高感度なハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。第2に上記シアンカブラーを使用することにより、使用銀量の低減されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。第3に上記シアンカブラーを使用することにより、腐敗化されたハロゲン化銀写真感光材料を提

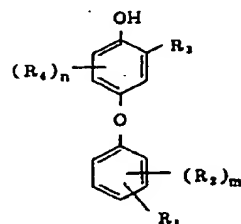
アリールウレイド基、アルキル基、アミノ基、アルキルスルホニル基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基を表し、 R_2 及び R_3 はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルキルウレイド基、アリールウレイド基、ヘテロ環ウレイド基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基を表し、 R_3 はアシルアミノ基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルキルウレイド基、アリールウレイド基、ヘテロ環ウレイド基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基を表し、 m は0ないし4の整数を表し、 n は1ないし2の整数を表す。但し、 m 又は n が2以上の場合、 R_2 もしくは R_3 で表される基は各々同一であっても異なってもよい。

供することにある。第4にかぶりが低く、かつ画像の保存性が向上したハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明の上記目的は、下記一般式(1)で表されるフェノール系シアンカブラー(以下、本発明のフェノール系シアンカブラーという。)を少なくとも1種含有することの特徴とするハロゲン化銀写真感光材料によって達成される。

一般式(1)



式中、 R_1 は少なくとも1個のカルボキシル基で置換されたアシルアミノ基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルウレイド基、

〔発明の具体的な構成〕

前記一般式(1)において、 R_1 は少なくとも1個のカルボキシル基で置換された下記の基を表す。

即ち、アシルアミノ基(例えばメタンアミド基、エタンアミド基、プロパンアミド基、ブタンアミド基、ヘキサンアミド基、オクタンアミド基、ドデカンアミド基、ペンツアミド基等)、アルキルスルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、プロパンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、オクタンスルホンアミド基、ドデカンスルホンアミド基)、アリールスルホンアミド基(例えばベンゼンスルホンアミド基、ナフタレンスルホンアミド基等)、カルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ドデシルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等)、スルファモイル基(例えば n -メチルスルファモイル基、 n -エチルスルファモイル基、 n -ブチルスルファモイル基、 n -オクチ

ルスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等)、アルキルウレイド基(例えばメチルウレイド基、エチルウレイド基等)、アリールウレイド基(例えばフェニルウレイド基、ナフチルウレイド基等)、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、ドデシル基等)、アミノ基(例えばメチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、オクチルアミノ基、ドデシルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基等)、アルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル基、ブチルスルホニル基等)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)又はアリーロキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基等)である。これらの基のうち特に好ましくはアシルアミノ基、アルキルスルホンアミド基、アルールスルホンアミド基である。

キシ基、tert-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、iso-ベンチルオキシ基、iso-ベンチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、アリーロキシ基(例えばフェノキシ基、トリルオキシ基等、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基(例えばエトキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリーロキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基等)、アルキルアシルオキシ基(例えばアセチルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基等)、アリーラシルオキシ基(例えばベンゾイルオキシ基等)、アルキルアミノ基(例えばエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエタノールアミノ基、ドデシルアミノ基、ヘキサデシルアミノ基等)、アリールアミノ基(例えばアニリノ基、ナフチルアミノ基等)、アルキルカルバモイル基(例えばエチルカルバモイル基、カルボキシエチルカルバモイル基、ドデシルカルバモイル基等)、アリールカルバモイル基(例えばフェニルカルバモイル基等)、アシルアミノ基(例えばメタンアミド基、ドデカンアミド

上記各基は置換基を有してもよく、該置換基を有する場合、上記した少なくとも1個のカルボキシル基は該置換基に導入されてもよい。

該置換基の好ましい例としては下記のもの挙げられる。

即ち、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素等の原子)、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、iso-プロピル基、ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、iso-ベンチル基、sec-ベンチル基、tert-ベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、iso-ドデシル基、セチル基等)、シアノアルキル基(例えばシアノメチル基等)、フッ化アルキル基(例えばトリフルオロメチル基、オクタフルオロブチル基等)、アリール基(例えばフェニル基、ナフチル基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、iso-プロピルオキシ基、ブトキシ基、iso-ブトキシ基、sec-ブト

基、ヘキサデカンアミド基、ペンツアミド基等)、アシル基(例えばベンゾイル基、ペンタフルオロベンゾイル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基等)、アルキルオチ基(例えばメチルチオ基、プロピルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、アルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル基、エチルスルホニル基、オクチルスルホニル基、デシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アルキルスルファモイル基(例えばエチルスルファモイル基、ベンチルスルファモイル基、ドデシルスルファモイル基、N-メチルスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基等)、アルキルスルホンアミド基(例えばメチルスルホンアミド基、エチルスルホンアミド基、ドデシルスルホンアミド基、iso-ドデシルフェニルスルホンアミド基等)、アリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基等)を挙げることができる。

R₁及びR₂は、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素等の原子)、アルキル基(例えばメチル

基、プロピル基、オクチル基、ドデシル基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基(例えばメチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、オクチルアミノ基、ドデシルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基等)、アシルアミノ基(例えばメタンアミド基、ブタンアミド基、ヘキサナンアミド基、オクタンアミド基、ドデカンアミド基、ベンツアミド基等)、アルキルスルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、プロパンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、オクタンスルホンアミド基、ドデカンスルホンアミド基等)、アリールスルホンアミド基(例えばベンゼンスルホンアミド基、ナフタレンスルホンアミド基等)、アルキルウレイド基(例えばメチルウレイド基、エチルウレイド基)、アリールウレ

イド基(例えばフェニルウレイド基、ナフチルウレイド基等)、ヘテロ環ウレイド基(N-ビリジルウレイド基等)、スルファモイル基(例えばN-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N-ブチルスルファモイル基、N-オクチルスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等)、カルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ドデシルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、又はアリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基等)を表す。R₂及びR₃の好ましくはハロゲン原子、ニトロ基、アシルアミノ基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基であり、更に好ましくはアシルアミノ基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基である。R₂及びR₃

で表される基は置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては前記したR₁の置換基が挙げられる。

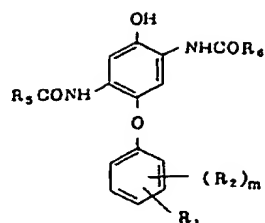
R₂はアシルアミノ基(例えばメタンアミド基、ドデカンアミド基、ヘキサデカンアミド基、ベンツアミド基等)、アルキルスルホンアミド基(例えばメチルスルホンアミド基、エチルスルホンアミド基、ドデシルスルホンアミド基、p-ドデシルフェニルスルホンアミド基等)、アリールスルホンアミド基(例えばベンゼンスルホンアミド基、ナフタレンスルホンアミド基等)、アルキルウレイド基(例えばメチルウレイド基、エチルウレイド基等)、アリールウレイド基(例えばフェニルウレイド基、ナフチルウレイド基等)、ヘテロ環ウレイド基(例えばN-ビリジルウレイド基等)、スルファモイル基(例えばN-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N-ブチルスルファモイル基、N-オクチルスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等)、カルバモイル基(例えばメチ

ルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ドデシルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、又はアリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基等)を挙げることができる。

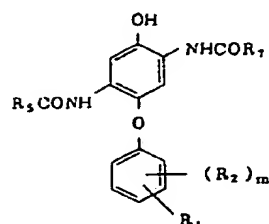
本発明のフェノール系シアンカブラーのより好ましい具体的な例を下記一般式(II)~(IV)に示す。

以下余白

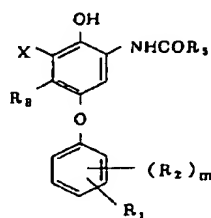
一般式(I)



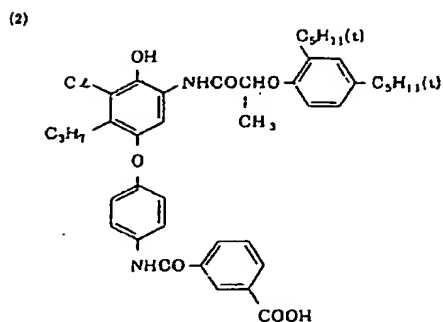
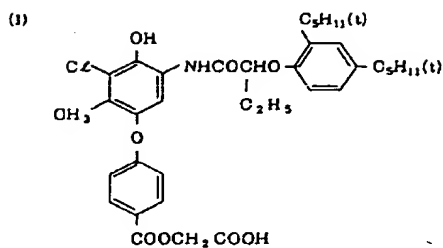
一般式(II)



一般式(III)



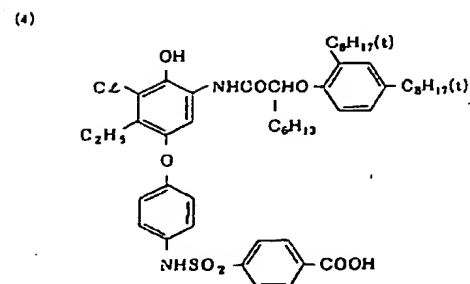
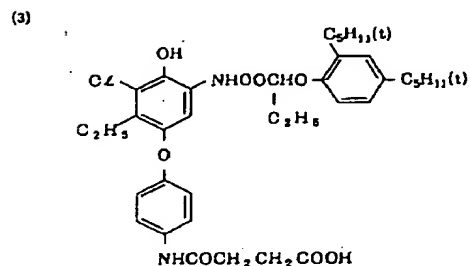
(化合物例)



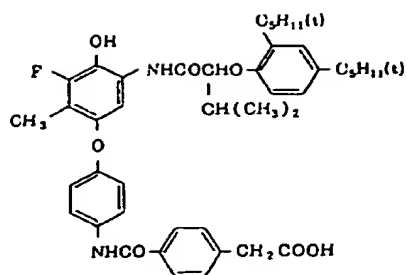
各式中、 $R_1 \sim R_8$ は前記一般式(I)における $R_1 \sim R_8$ と各々同一の意義であり、 R_3 は置換、未置換のアルキル基で、好ましくは2,4-ジアルキルフェノキシ基で置換された直鎖または分岐のアルキル基を表し、 R_4 はシアノ基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基等で置換されたアニリノ基を表し、 R_5 は置換、未置換のアルキル基、フェニル基を表し、置換基の好ましくはハロゲン原子を表し、 R_6 はアルキル基、アルコキシ基を表し、 X はハロゲン原子を表す。これら各基の具体例は前記一般式(I)の説明で挙げたものを参照できる。

以下に、一般式(I)で表される本発明のフェノール系シアンカプラーの具体例を挙げるが、本発明のカプラーはこれらに限定されるものではない。

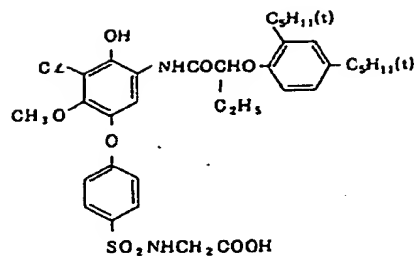
以下余白



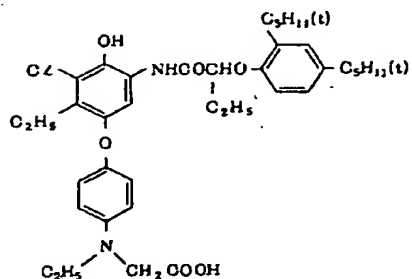
(5)



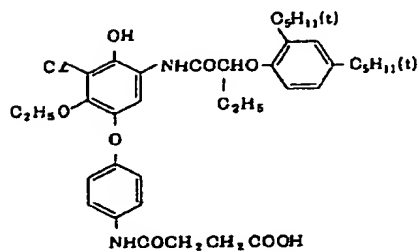
(7)



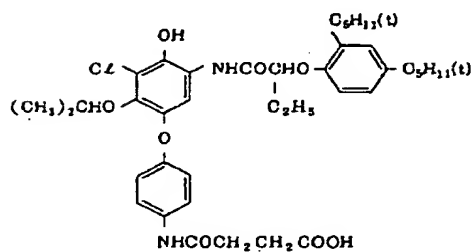
(6)



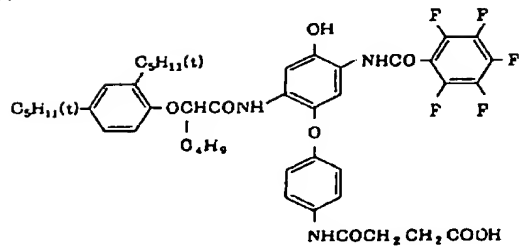
(8)



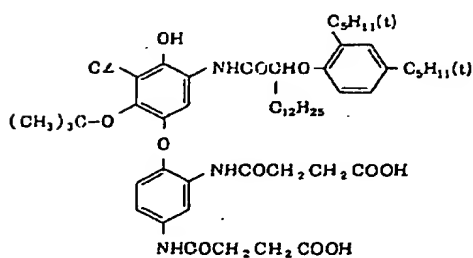
(9)



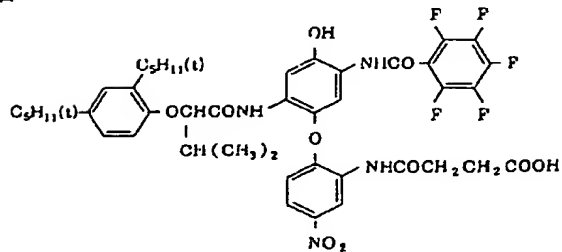
00



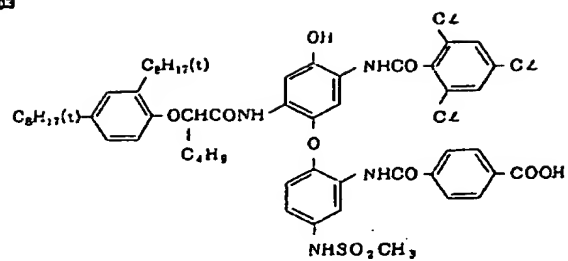
01



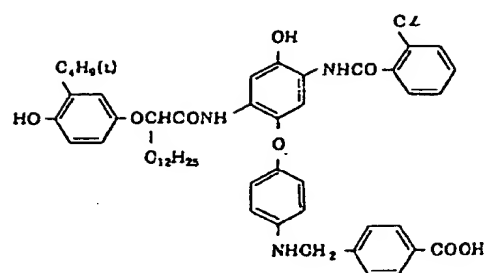
02



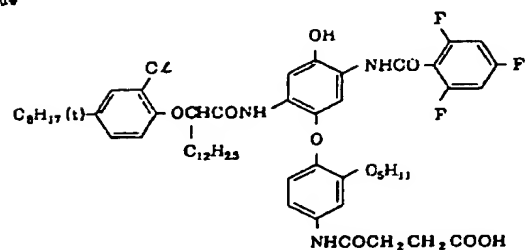
03



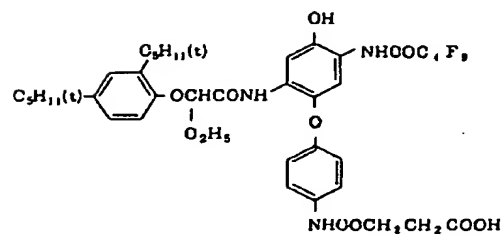
04



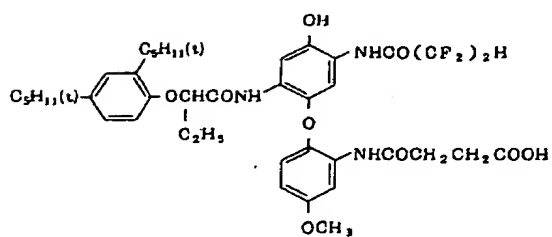
05



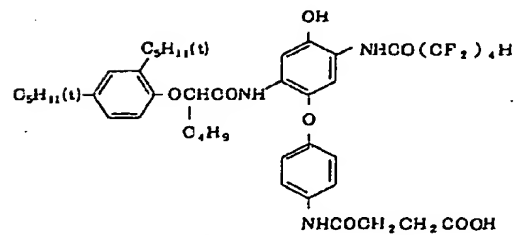
06



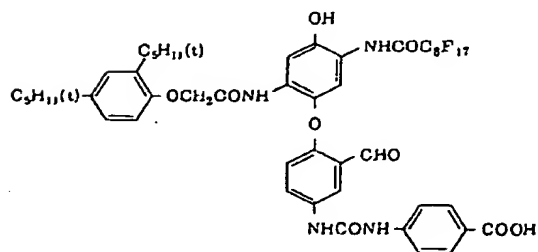
07



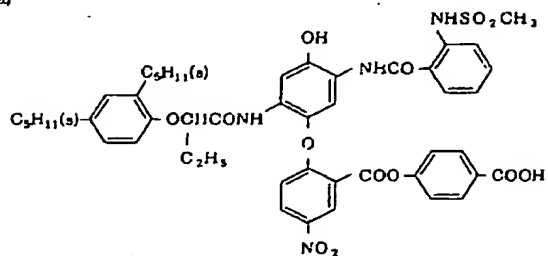
08



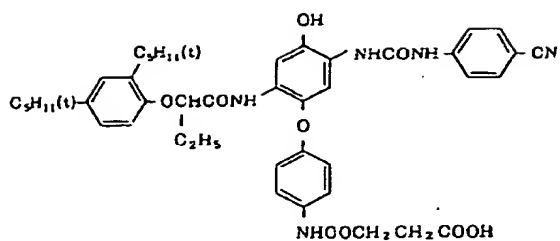
09



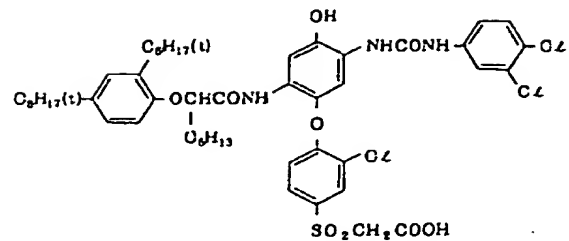
09



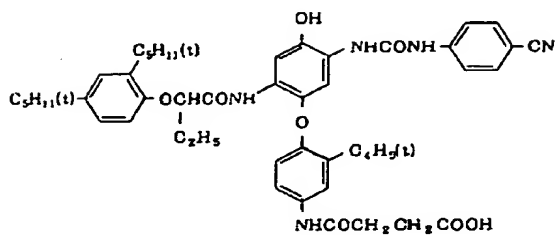
21



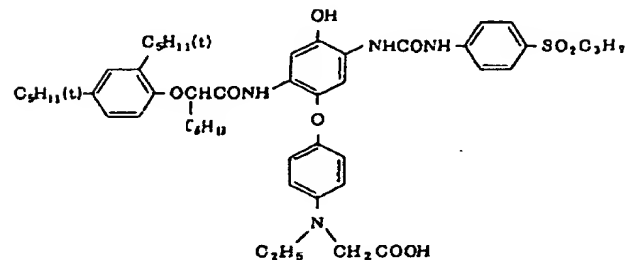
22



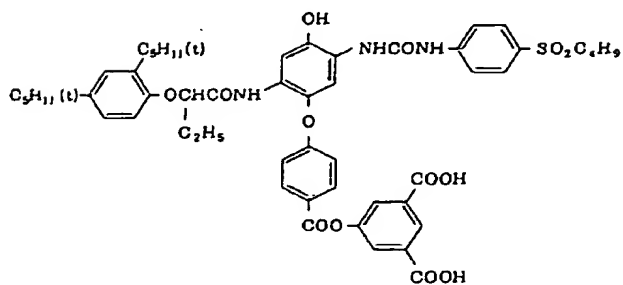
23



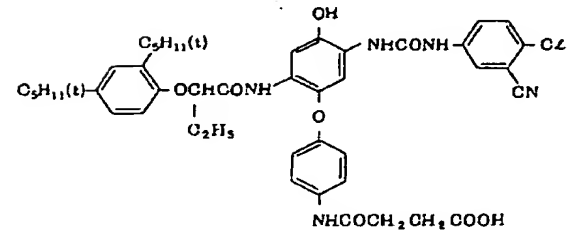
24



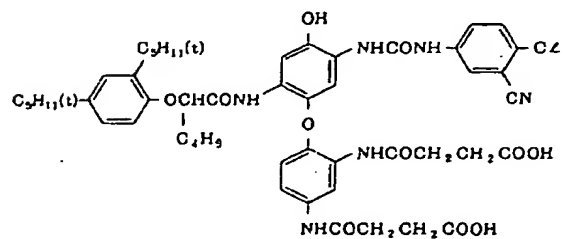
25



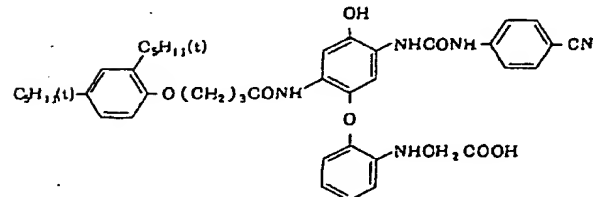
26



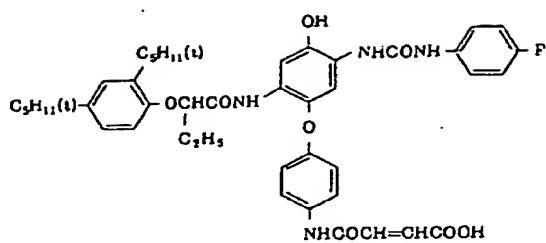
27



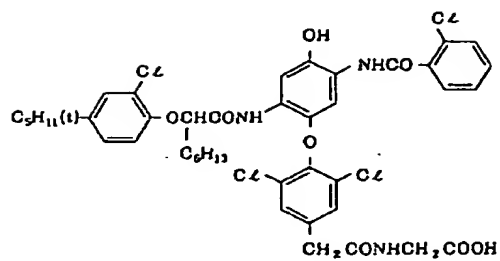
28



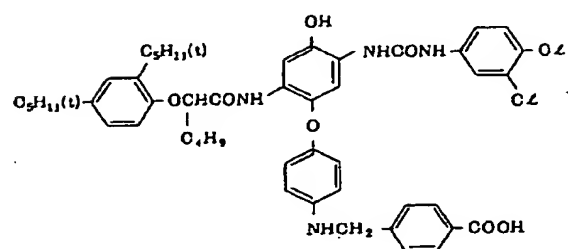
83



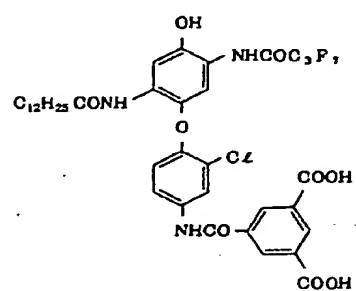
80



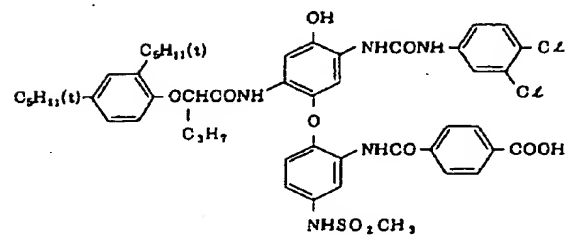
82



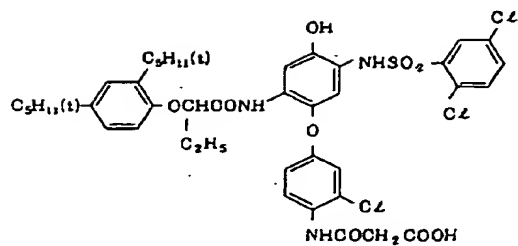
81



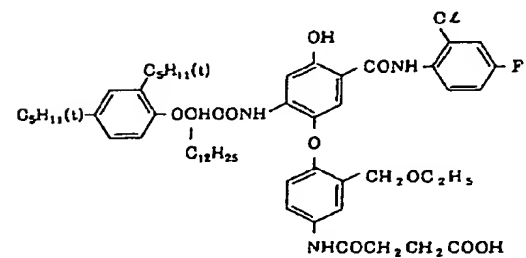
83



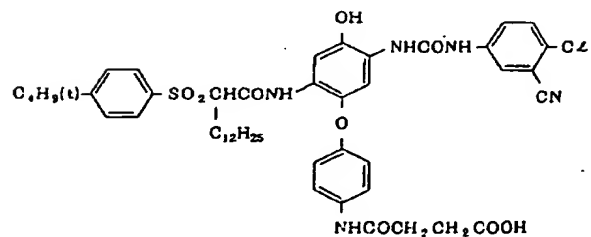
84



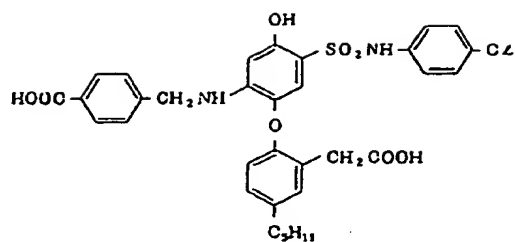
84



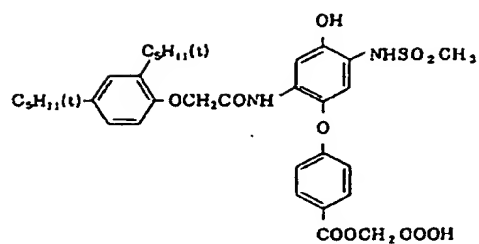
85



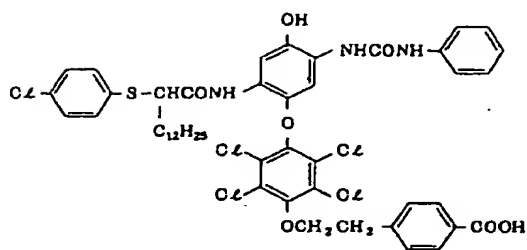
37



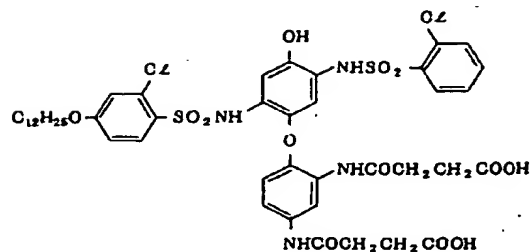
38



39



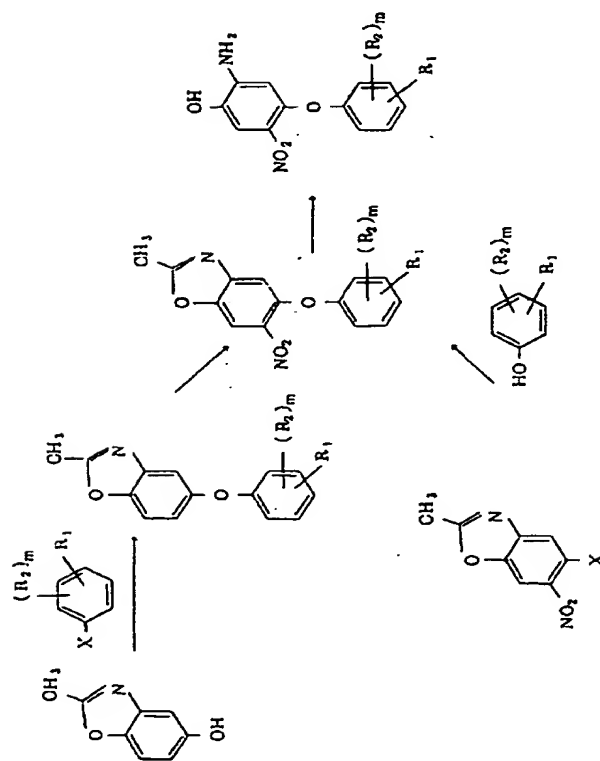
40



本発明のフェノール系 2 当量シアンカブラーは
前述の 2 当量シアンカブラーの明細書中の合成法
等、従来公知の方法により容易に合成できる。

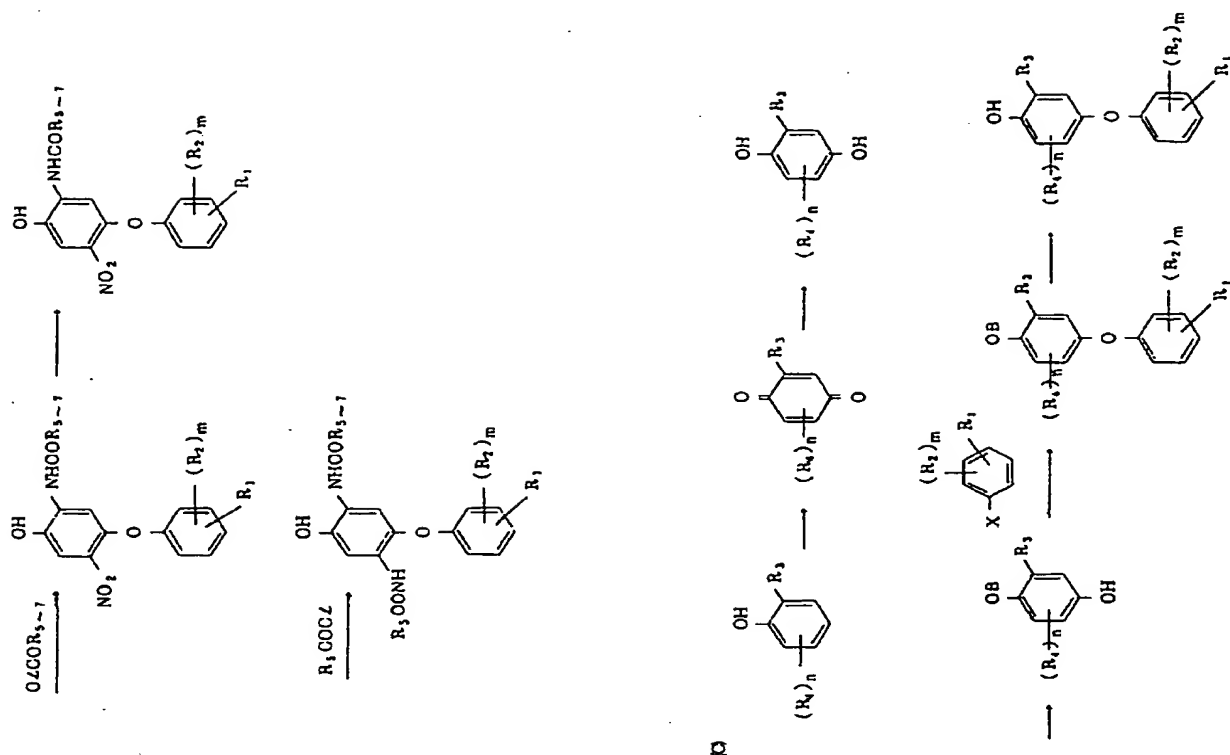
以下反応スキームに沿って、一般的な中間体か
らの合成法を簡単に説明する。

以下余白



39

40



合成法(A)と(C)はハイドロキノン誘導体の一方のヒドロキシ基を保護したものをハロゲン化ベンゼンを塩基の存在下反応させて得られる。

尚、相当するハイドロキノン誘導体は前記したアルキルオキシ基、アリールオキシ基を反応活性点置換成分として有する2当量シアンカブラーの合成法等により容易に合成できる。

合成法(B)は反応活性点にハロゲンの置換したカブラー原料とフェノール誘導体とを塩基の存在下反応させる方法である。以下、具体的合成例を挙げる。

合成例1(例示化合物(3)の合成)

(1) 100gの化合物(a)を700mlの酢酸に溶解し20℃以下で亜硝酸ナトリウム15gを200mlの水に溶解した溶液を滴下する。滴下後3時間攪拌し、3Lの水水中にかけ、析出する黄色固体を減圧で濾取、乾燥して中間体(b)85gを得た。

前記中間体(b)をエタノール500mlとテトラヒドロフラン250mlの混合溶液中に溶解し、Pd-Cを触媒として常圧水素を行った後、減圧で留去し、アセトン500mlと29gのベンジルブロマイド及び29gの炭酸カリウムを加え3時間加熱反応を行っ

た。

反応後減圧濾過した濾液を蒸留し水洗により固化した固体をアセトニトリルから再結晶して中間体(d)の白色固体を61g得た。

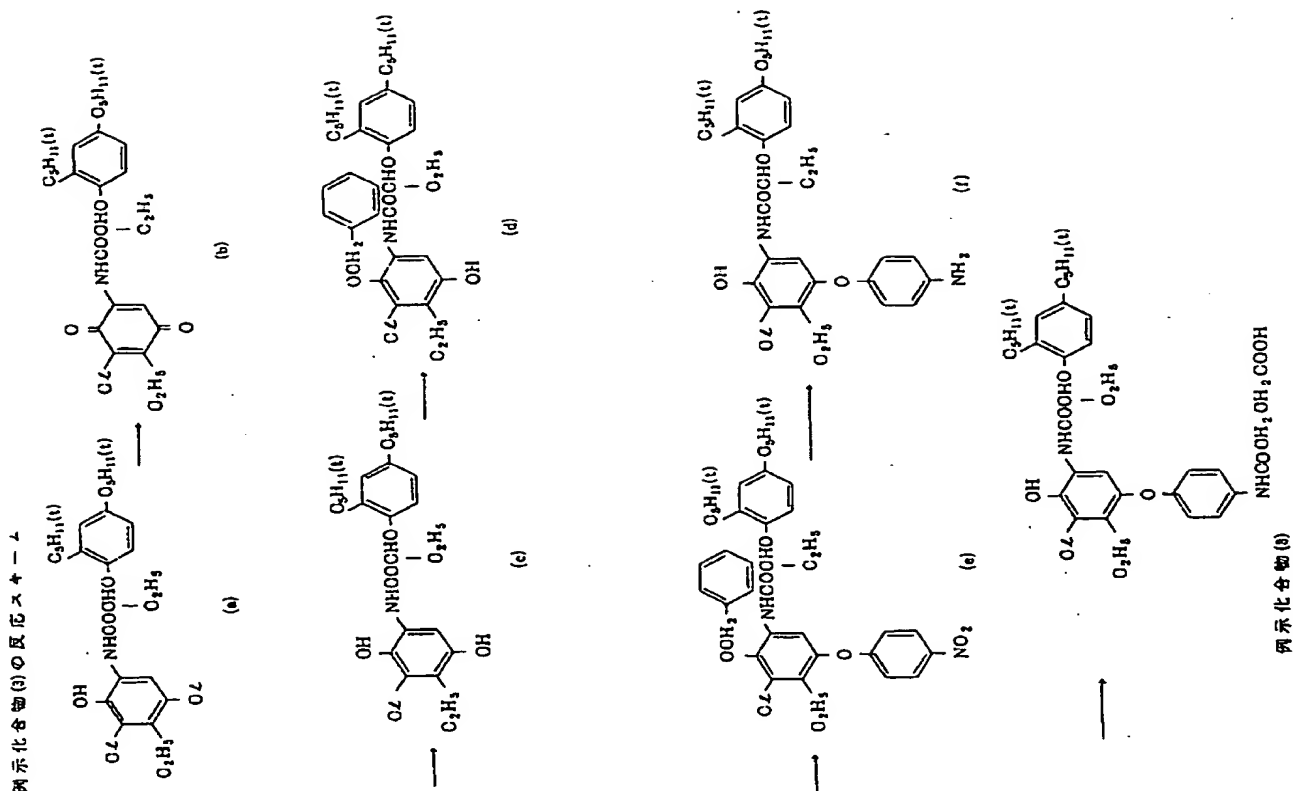
NMR及びFD-Mass: $M^+ = 579$ から構造を確認した。

(2) 60gの前記中間体(d)と16gのp-ニトロフルオロベンゼン及び6gの水酸化カリウムをN,N-ジメチルホルムアミド300mlに加え、室温で20時間反応させた。濾液を蒸留し、水洗後乾燥して中間体(e)を得た。全量のエタノール500mlに溶解しPd-C触媒を加えて常圧水素を行いヘキサンで洗浄して55gの中間体(f)を得た。

NMR及びFD-Mass: $M^+ = 580$ から構造を確認した。

(3) 50gの中間体(f)を300mlの酢酸エチルに溶解し、攪拌下9gの無水コハク酸を加え、更に3時間加熱反応を行った後アセトニトリルから再結晶を行い46gの例示化合物(3)を得た。

NMR及びFD-Mass: $M^+ = 680$ から構造を確認した。

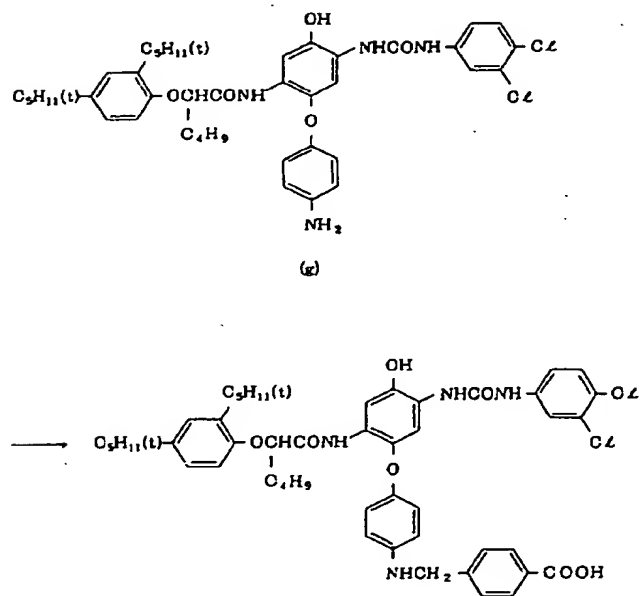


合成例 2 (例示化合物(30)の合成)

合成例 1 と同様の方法によって得られた 100g の中間体 (g) エタノール 500ml 中に 30g の α-プロモ-p-トルイル酸を加え、9g のナトリウムエトキシドを加え、加熱反応を 4 時間行った後濃縮し、中和水洗後アセトニトリルから再結晶させ 93g の例示化合物 (30) を得た。

NMR 及び FD-Mass: M⁺ = 882 から構造を確認した。

例示化合物(30)の反応スキーム



上記の他の本発明のフェノール系シアンカブラーについても上記配合例に準じて容易に合成できる。

本発明のフェノール系シアンカブラーは単独で用いることが好ましいが、2種以上を併用してもよい。また本発明のフェノール系シアンカブラーは本発明外のフェノール系又はナフトール系シアンカブラーの1種又は2種以上と併用してもよい（以下、本発明のフェノール系シアンカブラーを2種以上併用する場合、或る1つの本発明のフェノール系シアンカブラーを主要カブラーといい、それ以外の本発明のフェノール系シアンカブラーを従カブラーという。）。

本発明のフェノール系シアンカブラーの使用量は、限定的ではないが、本発明のフェノール系シアンカブラーが単一で用いられる場合、ハロゲン化銀1モル当り、 1×10^{-4} ～10モルが好ましく、より好ましくは0.005～0.5モルである。一方、他のカブラーと併用するときは、好ましくは主要カブラー1モルに対し、 1×10^{-2} ～10モルの本発

明の従カブラーまたは本発明外のフェノール系シアンカブラーまたはナフトール系シアンカブラーを使用する。

本発明のフェノール系シアンカブラーを本発明に係わるハロゲン化銀乳剤中に含有せしめる方法を具体的に述べれば、該本発明のフェノール系シアンカブラーがアルカリ可溶性である場合には、アルカリ性溶液として添加してもよく、油溶性である場合には、例えば米国特許第2,322,027号、同第2,801,170号、同第2,801,171号、同第2,272,191号および同第2,304,940号各明細書に記載の方法に従って本発明のフェノール系シアンカブラーを高沸点溶媒に、必要に応じて低沸点溶媒を併用して溶解し、微粒子状に分散してハロゲン化銀乳剤に添加するのが好ましい。親水性コロイドとしては、ゼラチンを始め、写真用バインダーとして知られているゼラチン誘導体、ゼラチンのグラフトポリマー、各種セルロース誘導体、ポリビニルアルコール部分酯化物、アルギン酸ソーダ、ポリ-N-ビニルピロリドン等広く使用することが

できる。このとき必要に応じて他のハイドロキノン誘導体、紫外線吸収剤、褪色防止剤等を併用してもさしつかえない。また2種以上の本発明のフェノール系シアンカブラーを混合して用いてもさしつかえない。

上記の他、ラテックス分散とか他のポリマーを用いる方法が知られている。

さらに本発明において好ましい本発明のフェノール系シアンカブラーのハロゲン化銀乳剤への添加方法を詳述するならば、1種または2種以上の該本発明のフェノール系シアンカブラーを必要に応じて他のカブラー、ハイドロキノン誘導体、褪色防止剤や紫外線吸収剤等と共に有機酸アミド類、カルバメート類、エステル類、ケトン類、尿素誘導体、エーテル類、炭化水素類等、特にジ-n-ブチルフタレート、トリ-クレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ジ-イソオクチルアゼレート、ジ-n-ブチルセバケート、トリ-n-ヘキシルホスフェート、N,N-ジ-エチル-カブリルアミドブチル、N,N-ジエチルラウリルアミ

ド、n-ペンタデシルフェニルエーテル、ジ-n-オクチルフタレート、ジ-iso-ドデシルフタレート、ジ-n-ノニルフタレート、2,4-ジ-tert-ペンチルフェノール、n-ノニルフェノール、3-ペンタデシルフェニルエチルエーテル、2,5-ジ-sec-アミルフェニルブチルエーテル、モノフェニル-ジ-ο-クロフェニルホスフェートあるいはフッ素パラフィン等の高沸点溶媒、および/または酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル、シクロヘキサノール、ジエチレングリコールモノアセテート、ニトロメタン、四塩化炭素、クロロホルム、シクロヘキサンテトラヒドロフラン、メチルアルコール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、メチルエチルケトン等の低沸点溶媒に溶解し、アルキルベンゼンスルホン酸およびアルキルナフタレンスルホン酸の如きアニオン系界面活性剤および/またはソルビタンセスキオレイン酸エステルおよびソルビタンモノラウリル酸エステルの如きノニオン系界面活性剤および/またはカチ

オン系界面活性剤、ゼラチン等の親水性バインダーを含む水溶液と混合し、高速回転ミキサー、コロイドミルまたは超音波分散装置等で乳化分散し、ハロゲン化銀乳剤に添加される。

この他、上記ラテックス分散法およびその効果は、特開昭49-74538号、同51-59943号、同54-32552号各公報やリサーチ・ディスクロージャー1976年8月、No.14850、17~19頁に記載されている。

適当なラテックスは、例えばスチレン、アクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート、2-(メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムメトサルフェート、3-(メタクリロイルオキシ)プロパン-1-スルホン酸ナトリウム塩、N-イソプロピルアクリルアミド、N-(2-(2-メチル-4-オキソペンチル))アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のようなモノマーのホモポリマー、コポリマーおよびターポリマーである。

定着、水洗、後硬膜、水洗の順で行う方法、発色現像、水洗、補足発色現像、停止、漂白、定着、水洗、安定の順で行う方法、発色現像によって生じた現像銀をハロゲン化銀ブリーチをしたのち、再底発色現像をして生成色素量を増加させる現像方法等、いずれの方法を用いて処理してもよい。

本発明の感光材料の処理に用いられてもよい前記発色現像液は、発色現像主薬を含むpHが好ましくは8以上、更に好ましくはpHが9~12のアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としての芳香族第1級アミン現像主薬は、芳香族環上に第1級アミノ基を持ち露光されたハロゲン化銀を現像する能力のある化合物であり、さらに必要に応じてこのような化合物を形成する前駆体を添加してもよい。

上記発色現像主薬としてはp-フェニレンジアミン系のものが代表的であり、次のものが好ましい例として挙げられる。

4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-

本発明のフェノール系シアンカブラーは一般的にはハロゲン化銀乳剤中に含有させるが、必要に応じて中間層、保護層、その他、ハロゲン化銀乳剤層の隣接層中に含有させてもよい。

本発明の写真感光材料の処理方法としては、例えば、発色現像主薬を含有する発色現像液を用いることができる。また、前処理を始めとして他の各種の方法、例えば処理液を噴霧状にするスプレー方式、又は処理液を含浸させた担体との接触によるウェット方式、あるいは粘性処理液による現像方法等各種の処理方式を用いることができる。

本発明の写真感光材料の処理方法については特に制限はなく、あらゆる処理方法が適用できる。例えば、その代表的なものとしては、発色現像後、漂白定着処理を行い必要ならさらに水洗および/または安定処理を行う方法、発色現像後、漂白と定着を分離して行い、必要に応じてさらに水洗および/または安定処理を行う方法；あるいは前硬膜、中和、発色現像、停止定着、水洗、漂白、

-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンサルホンアミドエチルアニリン、3-メトキシ-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メトキシ-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン、3-アセトアミド-4-アミノ-N,N-ジメチルアニリン、N-エチル-N-β-(β-(β-メトキシエトキシ)エトキシ)エチル-3-メチル-4-アミノアニリン、N-エチル-N-β-(β-メトキシエトキシ)エチル-3-メチル-4-アミノアニリンや、これらの塩例えば硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、p-トルエンサルホン酸塩等である。

さらに、例えば特開昭48-64932号、同50-131526号、同51-95849号およびベント等のジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ、73巻、3100~3125

頁(1951年)記載のものも代表的なものとして挙げられる。

これらの芳香族第1級アミノ化合物の使用量は、現像液の活性度をどこに設定するかでさまるが、活性度を上げるためには使用量を増加してやるのが好ましい。使用量としては0.0002モル/ℓから0.7モル/ℓまでの範囲で用いられる。また目的によって2つ以上の化合物を適宜組合せて使用することができる。例えば3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリンと3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリンと3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン等の組合せ等目的に応じて自由に組合せ使用し得る。発色現像主薬は前駆体の形であってもよく、その場合、本発明の感光材料中に内蔵することができる。

本発明において用いられる発色現像液には、更に通常添加される種々の成分、例えば水酸化ナト

リウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ剤、アルカリ金属亜硫酸塩、アルカリ金属亜硫酸水素塩、アルカリ金属チオシアン酸塩、アルカリ金属ハロゲン化物、ベンジルアルコール、水軟化剤、湿厚化剤および現像促進剤等を任意に含有させることもできる。

前記発色現像液に添加される上記以外の添加剤としては、例えば臭化カリウム、臭化アンモニウム等の臭化物、沃化アルカリ、ニトロベンゾイミダゾール、メルカプトベンゾイミダゾール、5-メチル-ベンゾトリアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール等の迅速処理液用化合物を始めとして、ステイン防止剤、スラッジ防止剤、保恒剤、重腐効果促進剤、キレート剤等がある。

漂白工程の漂白液もしくは漂白定着液に用いられる漂白剤としては、アミノポリカルボン酸または酢酸、クエン酸等の有機酸で鉄、コバルト、銅等の金属イオンを配位したものが一般に知られている。そして上記のアミノポリカルボン酸の代表的な例としては次のものを挙げることができ

る。

エチレンジアミンテトラ酢酸

ジエチレントリアミンペンタ酢酸

プロピレンジアミンテトラ酢酸

ニトリロトリ酢酸

イミノジ酢酸

エチルエーテルジアミンテトラ酢酸

エチレンジアミンテトラプロピオン酸

エチレンジアミンテトラ酢酸ジナトリウム塩

ジエチレントリアミンペンタ酢酸ペンタナトリウム塩

ニトリロトリ酢酸

ニトリロトリ酢酸ナトリウム塩

漂白液は上記の漂白剤と共に種々の添加剤を含有してもよい。また漂白工程に漂白定着液を用いる場合には、前記漂白剤のほかにハロゲン化銀定着剤を含有する組成の液が適用される。また漂白定着液には更に例えば臭化カリウムの如きハロゲン化合物を含有させてもよい。そして前記の漂白液の場合と同様に、その他の各種の添加剤、例えばpH調整剤、湿厚増白剤、消泡剤、界面活性剤、

保恒剤、キレート剤、安定剤、有機溶媒等を添加、含有させてもよい。

なおハロゲン化銀定着剤としては、例えばチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、またはチオ尿素、チオエーテル等の通常の定着処理に用いられるようなハロゲン化銀と反応して水溶性の銀塩を形成する化合物を挙げることもできる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の発色現像、漂白定着(又は漂白、定着)、更に必要に応じて行われる水洗、安定化、乾燥等の各種処理工程の処理温度は迅速処理の見地から10℃以上で行われるのが好ましい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は特開昭58-14834号、同58-105145号、同58-134634号及び同58-18631号並びに特開昭58-2709号及び同59-89288号等に表示されるような水洗代替安定化処理を行ってもよい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の写

真鍮成膜には、水溶性または発色現像処理液で脱色する染料（A I 染料）を添加することができ、該 A I 染料としては、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、メロシアニン染料及びアゾ染料が含まれる。中でもオキソノール染料、ヘミオキソノール染料及びメロシアニン染料等が有用である。用い得る A I 染料の例としては、英特許 584,609 号、同 1,277,429 号、特開昭 48-85130 号、同 49-99620 号、同 49-114420 号、同 49-129537 号、同 52-108115 号、同 59-25845 号、同 59-111640 号、同 59-111641 号、米特許 2,274,782 号、同 2,533,472 号、同 2,956,879 号、同 3,125,448 号、同 3,148,187 号、同 3,177,078 号、同 3,247,127 号、同 3,260,601 号、同 3,540,887 号、同 3,575,704 号、同 3,853,905 号、同 3,718,472 号、同 4,071,312 号、同 4,070,352 号に記載されているものを挙げることができる。

これらの A I 染料は、一般に乳剤層中の銀 1 モ

常品でも異品でもその他でもよく、[1.0.0]面と[1.1.1]面の比率は任意のものが使用できる。更に、これらのハロゲン化銀粒子の結晶構造は、内部から外部まで均一なものであっても、内部と外部が異なる層状構造（コア・シェル型）をしたものであってもよい。また、これらのハロゲン化銀は増感剤を主として表面に形成する型のものでも、粒子内部に形成する型のものでもよい。さらに平板状ハロゲン化銀粒子（特開昭 58-113934 号、特開昭 59-170070 号参照）を用いることもできる。

本発明に特に好ましく用いられるハロゲン化銀粒子は、実質的に単分散性のものであり、これは、酸性法、中性法またはアンモニア法等のいずれの調製法により得られたものでもよい。

また例えば種粒子を酸性法でつくり、更に、成長速度の速いアンモニア法により成長させ、所定の大きさまで成長させる方法でもよい。ハロゲン化銀粒子を成長させる場合に反応液内の pH、pAg 等をコントロールし、例えば特開昭 54-485

ル当り $2 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1}$ モル用いることが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルを用いる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料におけるハロゲン化銀乳剤層の銀量（銀付量）は限定ではないが、感光性ハロゲン化銀乳剤層の全体で $0.1 \sim 1 \text{ g/m}^2$ とされるのが好ましい。即ち、優れた画質を得るためには、該銀量が 1 g/m^2 以下であることが好ましく、一方、高い最高感度及び高い感度を得るためには、該銀量が 0.1 g/m^2 以上であることが好ましい。

本発明に好ましく用いられるハロゲン化銀組成としては、臭化銀、塩化銀、塩臭化銀または塩沃臭化銀等がある。またさらに、これらの混合物等であってもよい。速い現像性を実現するためには、ハロゲン化銀のハロゲン組成として塩素原子を含むことが好ましく、少なくとも 1% の塩化銀を含有する塩臭化銀または塩沃臭化銀であることが特に好ましい。

また、これらのハロゲン化銀粒子の結晶は、正

21 号に記載されているようなハロゲン化銀粒子の成長速度に見合った量の銀イオンとハライドイオンを逐次同時に注入混合することが好ましい。

本発明に用いるハロゲン化銀粒子の調製は以上のようにして行われるのが好ましい。該ハロゲン化銀粒子を含有する組成物を、本明細書においてハロゲン化銀乳剤という。

これらのハロゲン化銀乳剤は、活性ゼラチン；塩増感剤例えばアリルチオカルバミド、チオ尿素、シスチン等の硫黄増感剤；セレン増感剤；還元増感剤例えば第 1 スズ塩、二硫化チオ尿素、ポリアミン等；貴金属増感剤例えば金増感剤、具体的にはカリウムオーリチオシアネート、カリウムクロロオーレート、2-オーロチオ-1-メチルベンゾチアゾリウムクロライド等あるいは例えばルテニウム、パラジウム、白金、ロジウム、イリジウム等の水溶性塩の増感剤、具体的にはアンモニウムクロロパラデート、カリウムクロロパラチネートおよびナトリウムクロロパラデート（これらの

成る種のもは量の大小によって増感剤あるいはかぶり抑制剤等として作用する。)等により単独であるいは適宜併用(例えば金増感剤と銀増感剤の併用、金増感剤とセレン増感剤との併用等)して化学的に増感されてもよい。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、含硫炭化合物を添加して化学熱成し、この化学熱成する前、熱成中、又は熱成後、少なくとも1種のヒドロキシテトラザインデンおよびメルカプト基を有する含硫炭ヘテロ環化合物の少なくとも1種を含有せしめてもよい。

本発明に用いられるハロゲン化銀は、各々所望の感光波長域に感光性を付与するために、適当な増感色素をハロゲン化銀1モルに対して 5×10^{-6} ~ 3×10^{-3} モル添加して光学増感させてもよい。増感色素としては種々のものを用いることができ、また各々増感色素を1種又は2種以上組合せて用いることができる。本発明において有利に使用される増感色素としては例えば次の如きものを挙げることができる。

挙げることができる。更にまた米国特許2,213,995号、同2,493,748号、同2,519,001号、西独特許929,080号等に記載されている如きシアニン色素、メロシアニン色素または複合シアニン色素を緑感性ハロゲン化銀乳剤または赤感性ハロゲン化銀乳剤に有利に用いることができる。

これらの増感色素は単独で用いてもよく、またこれらを組合せて用いてもよい。

本発明の写真感光材料は必要に応じてシアニン或はメロシアニン色素の単用又は組合せによる分光増感法にて所望の波長域に光学増感がなされていてもよい。

特に好ましい分光増感法としては代表的なものは例えば、ベンズイミダゾロカルボシアニンとベンゾオキサゾロカルボシアニンとの組合せに関する特公昭43-4936号、同43-22884号、同45-18433号、同47-37443号、同48-28293号、同49-6209号、同53-12375号、特開昭52-23931号、同52-51932号、同54-801

即ち、青感性ハロゲン化銀乳剤に用いられる増感色素としては、例えば西独特許929,080号、米国特許2,231,558号、同2,493,748号、同2,503,776号、同2,519,001号、同2,912,329号、同3,656,959号、同3,672,897号、同3,694,217号、同4,025,349号、同4,046,572号、英国特許1,242,588号、特公昭44-14030号、同52-24844号等に記載されたものを挙げることができる。また緑感性ハロゲン化銀乳剤に用いられる増感色素としては、例えば米国特許1,939,201号、同2,072,908号、同2,739,149号、同2,945,763号、英国特許505,979号等に記載されている如きシアニン色素、メロシアニン色素または複合シアニン色素をその代表的なものとして挙げることができる。さらに、赤感性ハロゲン化銀乳剤に用いられる増感色素としては、例えば米国特許2,269,234号、同2,270,378号、同2,442,710号、同2,454,629号、同2,776,280号等に記載されている如きシアニン色素、メロシアニン色素または複合シアニン色素をその代表的なものとして

18号、同58-153926号、同59-116646号、同59-116647号等に記載の方法が挙げられる。

又、ベンズイミダゾール核を有したカルボシアニンと他のシアニン或はメロシアニンとの組合せに関するものとしては例えば特公昭45-25831号、同47-11114号、同47-25379号、同48-38406号、同48-38407号、同54-34535号、同55-1569号、特開昭50-33220号、同50-38526号、同51-107127号、同51-115820号、同51-135528号、同52-104916号、同52-104917号等が挙げられる。

さらにベンゾオキサゾロカルボシアニン(オキサ・カルボシアニン)と他のカルボシアニンとの組合せに関するものとしては例えば特公昭44-32753号、同46-11627号、特開昭57-1483号、メロシアニンに関するものとしては例えば特公昭48-38408号、同48-

41204号、同50-40662号、特開昭56-25728号、同58-10753号、同58-91445号、同59-116645号、同50-33828号等が挙げられる。

又、チアカルボシアニンと他のカルボシアニンとの組合せに関するものとしては例えば特公昭43-4932号、同43-4933号、同45-26470号、同46-18107号、同47-8741号、特開昭59-114533号等があり、さらにゼロメチン又はジメチンメロシアニン、モノメチン又はトリメチンシアニン及びスチリール染料を用いる特公昭49-6207号に記載の方法を有利に用いることができる。

これらの増感色素を本発明に係るハロゲン化銀乳剤に添加するには予め色素溶液として例えばメチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、ジメチルフォルムアミド、或は特公昭50-40659号記載のフッ素化アルコール等の親水性有機溶媒に溶解して用いられる。

添加の時期はハロゲン化銀乳剤の化学熟成開始

て用いることができる。用い得るイエローカブラーの具体例としては、米国特許 2,875,057号、同 3,265,506号、同 3,408,194号、同 3,551,155号、同 3,582,322号、同 3,725,072号、同 3,891,445号、西独特許 1,547,868号、西独出願公開 2,219,917号、同 2,261,361号、同 2,414,006号、英特許 1,425,020号、特公昭51-10783号、特開昭47-26133号、同48-73147号、同51-102636号、同50-6341号、同50-123342号、同50-130442号、同51-21827号、同50-87650号、同52-82424号、同52-115219号、同58-95346号等に記載されたものを挙げることができる。

また前記増感性ハロゲン化銀乳剤に用いられるマゼンタカブラーとしては、ピラゾロン系、ピラゾロトリアゾール系、ピラゾリノベンツイミダゾール系、インダゾロン系の化合物を挙げることができる。これらのマゼンタカブラーはイエローカブラーと同様4当量型カブラーだけでな

く、熟成中、熟成終了時の任意の時期でよく、場合によっては乳剤塗布直前の工程に添加してもよい。

本発明のハロゲン化銀写真材料をフルカラーとして構成する場合、本発明のフェノール系シアンカブラーを含有する赤感性感性ハロゲン化銀乳剤の他、緑感性及び青感性のハロゲン化銀乳剤層が設けられる。該乳剤層に含有させるカブラーはいわゆる2当量型であってもよいし4当量型カブラーであってもよい。

前記青感性感性ハロゲン化銀乳剤層に含有させるイエローカブラーとしては、開鎖ケトメチレン化合物さらにいわゆる2当量型カブラーと称される活性点- $\text{O}-\text{O}$ -アリーール置換カブラー、活性点- $\text{O}-\text{O}$ -アシル置換カブラー、活性点ヒダントイン化合物置換カブラー、活性点フラゾール化合物置換カブラーおよび活性点コハク酸イミド化合物置換カブラー、活性点フッ素置換カブラー、活性点塩素あるいは臭素置換カブラー、活性点- $\text{O}-\text{O}$ -スルホン置換カブラー等が有効なイエローカブラーとし

く、2当量型カブラーであってもよい。マゼンタカブラーの具体例としては米国特許 2,600,788号、同 2,983,608号、同 3,062,653号、同 3,127,269号、同 3,311,476号、同 3,419,391号、同 3,519,429号、同 3,558,319号、同 3,582,322号、同 3,615,506号、同 3,834,908号、同 3,891,445号、西独特許 1,810,464号、西独特許出願 (O L S) 2,408,665号、同 2,417,945号、同 2,418,959号、同 2,424,467号、特公昭40-6031号、特開昭51-20826号、同52-58922号、同49-129538号、同49-74027号、同50-159336号、同52-42121号、同49-74028号、同50-60233号、同51-26541号、同53-55122号、特開昭55-110943号等に記載されたものを挙げることができる。

さらに本発明の青感性感性乳剤において本発明のフェノール系シアンカブラーと併用できるシアンカブラーとしては、例えば本発明外のフェノール系、ナフトール系カブラー等を挙げることができ

る。そしてこれらのシアンカブラーはイエローカブラーと同様4当量型カブラーだけでなく、2当量型カブラーであってもよい。該シアンカブラーの具体例としては米国特許 2,369,929号、同 2,434,272号、同 2,474,293号、同 2,521,908号、同 2,895,826号、同 3,034,892号、同 3,311,476号、同 3,458,315号、同 3,476,563号、同 3,583,971号、同 3,591,383号、同 3,767,411号、同 3,772,002号、同 3,933,494号、同 4,004,929号、西独特許出願(OLS) 2,414,830号、同 2,454,329号、特開昭48-59838号、同51-26034号、同48-5055号、同51-146827号、同52-69624号、同52-90932号、同58-95346号、特公昭49-11572号等に記載のものを挙げることができる。

本発明のハロゲン化銀乳剤層、その他の写真構成層中には非拡散性D I R化合物、カラードマゼンタ又はシアンカブラー、ポリマーカブラー、拡散性D I R化合物等のカブラーを併用してもよ

い。非拡散性D I R化合物、カラードマゼンタ又はシアンカブラーについては本出願人による特開昭59-193611号の記載を、またポリマーカブラーについては本出願人による特開昭59-172151号の記載を各々参照できる。

本発明に使用できる本発明外のカブラーを本発明の写真構成層中に添加する方法は前記本発明のフェノール系シアンカブラーの添加方法を参照することができ、その添加量は限定的ではないが、銀1モル当り 1×10^{-2} ~5モルが好ましく、より好ましくは 1×10^{-3} ~ 5×10^{-1} モルである。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には他に各種の写真用添加剤を含有せしめることができる。例えばリサーチ・ディスクロージャー誌17643号に記載されているカブリ防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、色汚染防止剤、蛍光増白剤、色画像褪色防止剤、帯電防止剤、硬膜剤、界面活性剤、可塑剤、阻潤剤等を用いることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料において、乳剤を調製するために用いられる親水性コロイドには、ゼラチン、誘導体ゼラチン、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質、ヒドロキシエチルセルロース誘導体、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、澱粉誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルイミダゾール、ポリアクリルアミド等の単一あるいは共重合体の合成親水性高分子等の任意のものが包含される。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の支持体としては、例えばバライタ紙、ポリエチレン被覆紙、ポリプロピレン合成紙、反射層を併設した、又は反射体を併用する透明支持体、例えばガラス板、セルロースアセテート、セルロースナイトレート又はポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム等が挙げられ、更に通常の透明支持体でもよく、これらの支持体は感光材料の使用目的に応じて適宜選択される。

本発明において用いられるハロゲン化銀乳剤層

及びその他の写真構成層の塗設には、ディッピング塗布、エアードクター塗布、カーテン塗布、ホッパー塗布等種々の塗布方法を用いることができる。また米国特許 2,761,791号、同 2,941,898号に記載の方法による2層以上の同時塗布法を用いることもできる。

本発明においては各乳剤層の塗設位置を任意に定めることができる。例えばフルカラーの印画紙用感光材料の場合には、支持体側から順次青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、赤感性ハロゲン化銀乳剤層の配列とすることが好ましい。これらの感光性ハロゲン化銀乳剤層は各々2以上の層から成っていてもよい。

本発明の感光材料において、目的に応じて適当な厚さの中間層を設けることは任意であり、更にフィルター層、カール防止層、保護層、アンチハレーション層等の種々の層を構成層として適宜組合せて用いることができる。これらの構成層には結合剤として前記のような乳剤層に用いることのできる親水性コロイドを同様に用いることがで

き、またその中には前記の如き乳剤中に含有せしめることができる種々の写真用添加剤を含有せしめることができる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、光、熱および湿気等に対して堅牢なシアン色素画像が得られ、染色性が良好であり、堅度及び最大濃度が高く省薬も可能であり、更に、移膜化が可能であり迅速処理にも容れられるし、かつかぶりが少なく画像保存性がよいので長期間保存したいという消費者の願望に応えることができる。

以下余白

作成した。試料No.1における銀の塗布量は2 g/m²であった。

更に例示カプラー(27)に代えて例示カプラー(26)と(30)を使用して、全く同様の操作を行い試料No.2とNo.3を作成した。

更に比較として例示カプラー(27)に代えて比較カプラー(A)、(B)及び(C)を使用して全く同様の操作を行い試料No.4、No.5及びNo.6を作成した。これらの試料No.1、No.2、No.3、No.4、No.5及びNo.6を通常の方法でそれぞれウェッジ露光したのち、次の処理工程に従って処理した。

処理工程(38℃)	処理時間
染色現像	3分15秒
漂 白	6分30秒
水 洗	3分15秒
定 着	6分30秒
水 洗	3分15秒
安 定	1分30秒

〔実施例〕

以下、本発明を更に実施例により具体的に説明するが、本発明の実施態様がこれにより限定されるものではない。

実施例 1

例示カプラー(27) 2×10⁻²モルを1,2-ジ-(2-ニチルヘキシル)フタレート 15mlと酢酸エチル 30mlの混合液に加熱溶解し、この溶液をアルカノールB(アルキルナフタレンスルホネート、デュボン社製) 1.5gを含む5%ゼラチン水溶液 100mlと混合し、コロイドミルにかけて乳化分解した。

このカプラーの分散液を赤感性沃臭化銀(沃化銀6%モル%、臭化銀94モル%) 0.2モルとゼラチン40gを含む写真乳剤1kgと混合し、硬膜剤として1,2-ビス(ビニルスルホニル)エタンの2%溶液 20mlを加え、三酢酸セルローズフィルムベース上に塗布、乾燥した。この層の上にゼラチン保護層を塗布してカラー感光材料の試料No.1を

各処理工程において使用した処理液組成は下記の通りである。

〔染色現像液組成(1)〕

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-アニリン硫酸塩	4.75g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25g
ヒドロキシルアミン1/2 硫酸塩	2.0g
無水炭酸カリウム	37.5g
臭化ナトリウム	1.3g
ニトリロトリ酢酸・3ナトリウム塩 (1水塩)	2.5g
水酸化カリウム	1.0g

水を加えて総量を1lとし、水酸化カリウムを用いてpH10.0に調整する。

〔漂白液組成〕

エチレンジアミンテトラ酢酸	
アンモニウム塩	100.0g
エチレンジアミンテトラ酢酸	
アンモニウム塩	10.0g
臭化アンモニウム	150.0g

表 1

試料 No.	カ プ ラ ー	発色感度 (相対値)	かぶり	最高 濃度
1	例示化合物 (27)	100	0.10	2.98
2	例示化合物 (26)	97	0.09	2.89
3	例示化合物 (30)	96	0.09	2.85
4	比較化合物 (A)	74	0.15	2.12
5	比較化合物 (B)	69	0.10	2.01
6	比較化合物 (C)	91	0.21	2.23

水酢酸 10.0g

水を加えて1ℓとし、アンモニウム水を用いて
pH6.0 に調整する。

(定着液組成)

チオ硫酸塩アンモニウム

(50%水溶液) 16.2g

無水亜硫酸ナトリウム 12.4g

水を加えて1ℓとし、酢酸を用いてpH6.5 に調
整する。

(安定化液組成)

ホルマリン(37%水溶液) 5.0g

コニダックス(小西六写真工業社製) 7.5g

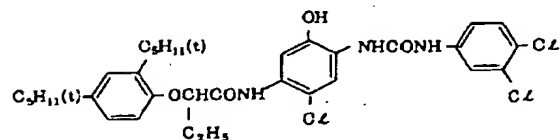
水を加えて1ℓとする。

得られたマゼンタ色画像を濃度計(PD-7R
小西六写真工業社製)を使い赤色光で測定し、発
色感度[試料No.1における感度を100とした時の
相対値]かぶり及び最高濃度を算出した。その結
果を表1に示す。

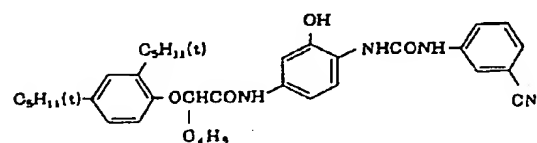
表1に示す如く、本発明のカプラーを使用した
試料No.1~No.3は、比較カプラーを使用した
No.4~No.6に比べて高い発色感度及び最高濃度を
有しており、かつかぶりの増加がほとんどみられ
ない良好な発色性能を有している感光材料である
ことが判る。

以下余白

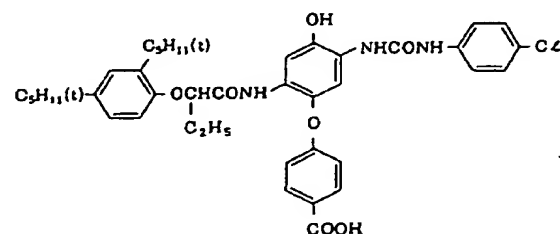
比較カプラー(A)



比較カプラー(B)



比較カプラー(C)



実施例 2

前記実施例 1 と同様にして得られた試料を用いて色素面体の耐光性、耐熱性、耐湿性の検討を行った。

得られた結果を表 2 に示す。

以下余白

表 2

試料 No.	カプラー	耐光	耐熱	耐湿
1	例示化合物(27)	73	81	83
2	例示化合物(26)	71	80	81
3	例示化合物(30)	75	83	80
4	比較化合物(A)	55	60	68
5	比較化合物(B)	70	65	78
6	比較化合物(C)	65	73	80

なお、表中耐光性は、得られた各面体をキセノンフェードメーターで 300 時間暴露後の残留濃度を、暴露前の濃度を 100 として表わした。また耐熱性は、17℃の条件下 1 週間保存後の残留濃度を、試験前の濃度を 100 として表した。さらに耐湿性は 60℃、相対湿度 70% の条件下で 3 週間保存後の残留濃度を、試験前の濃度を 100 として表した(但し、初濃度 1.0)。

表 2 から明らかなように比較カプラー(A)、(B)、(C) は特に耐光性と耐熱性に問題がある。

一方、本発明に係る例示カプラー(27)、(26)及び(30)は、いずれの点でも優れた性能を有するカプラーであることが判る。

実施例 3

透明なポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に、次のような層構成の高強度多層カラーネガ感光材料試料 H0.7 および H0.8 を作成した。

第 1 層…ハレーション防止層

黒色コロイド銀を含むゼラチン層(乾燥膜厚

1 μm)

第 2 層…中間層

2,5-ジ-*tert*-オクチルハイドロキノンを含むゼラチン層(乾燥膜厚 1 μm)

第 3 層…赤感性低感度乳剤層

カプラーとして 1-ヒドロキシ-N-{4-(2,4-ジ-*tert*-ベンチルフェノキシ)ブチル}-2-ナフトアミドをハロゲン化銀 1 モル当り 6.8×10^{-3} モル、カラーカプラーとして 1-ヒドロキシ-N-{4-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブチル}-4-(2-エトキシカルボニルフェニルアゾ)-2-ナフトアミドを 1.7×10^{-3} モル、現像抑制剤放出型物質として 2-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ)-4-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシアセトアミド)-1-インダノンを 4×10^{-3} モル含有する赤感性沃臭化銀乳剤層(沃臭化銀 8 モル%, 臭化銀 92 モル%, 塗布銀量 3.5 g/m^2 、乾燥膜厚 6 μm)

第 4 層…赤感性高感度乳剤層

例示カプラー(21)をハロゲン化銀 1 モル当り 1×10^{-3} モル、カラーカプラー(上記第 3 層に

含有したものと同一のもの)を 1×10^{-3} モル、現像抑制剤放出型物質(上記第3層に含有したものと同一のもの)を 2×10^{-3} モル含有する赤感性沃臭化銀乳剤層(沃化銀5モル%、臭化銀95モル%、塗布銀量 1 g/m^2 、乾燥膜厚 $2 \mu\text{m}$)

第5層…中間層

第2層と同じ

第6層…緑感性乳剤層

カプラーとして1-(2,4,6-トリクロルフェニル)-3-[3-[α -(2,4-ジ-tert-アミル)フェノキシ]アセトアミド]ベンズアミド-5-ピラゾロンをハロゲン化銀1モル当り 5.8×10^{-3} モル、カラーダカプラーとして1-(2,4,6-トリクロルフェニル)-3-(2-クロル-5-オクタデセニルサクシニミドアニリド)-4-[4-ヒドロキシフェニルアゾ]-5-ピラゾロンを 1.7×10^{-3} モル、現像抑制剤放出型物質として2-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ)-4-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシアセトアミド)-1-インダノン 7×10^{-3} モル含有する緑感性沃臭化銀乳剤層(沃化銀8モル%、臭化銀92

モル%、塗布銀量 1 g/m^2 、乾燥膜厚 $3.5 \mu\text{m}$)

第7層…中間層

第2層と同じ

第8層…黄色フィルター層

黄色コロイド銀、2,5-ジ-tert-オクチルハイドロキノンを含むゼラチン層(乾燥膜厚 $1 \mu\text{m}$)

第9層…青感性乳剤層

カプラーとして2-(2,2-ジメチルプロピオニル)-2-(1-ベンジル-2-フェニル-3,5-ジオキソ-1,2,4-トリアゾリジン-4-イル)-2'-クロロ-5'-(α -ドデシルオキシカルボニル-エトシキカルボニル)アセトアニリドをハロゲン化銀1モル当り 2.5×10^{-3} モル、現像抑制剤放出型物質(DIR物質)として θ -ブromo- ω -(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ)-4-ラウロイルアミドアセトフェノン 5×10^{-3} モルを含有する青感性沃臭化銀乳剤層(沃化銀7モル%、臭化銀93モル%、塗布銀量 1.2 g/m^2 、乾燥膜厚 $7 \mu\text{m}$)

第10層…保護層

ゼラチン層(乾燥膜厚 $1 \mu\text{m}$)

上記の各層を塗布し、第4層に例示化合物(21)を用いた試料No.7及び第4層に比較カプラー(D)を上記の例示化合物(21)の代りに用いた以外は試料No.7と全く同じである試料No.8を作成した。

これらの試料No.7及びNo.8を赤色光でウェッジ露光し、実施例1と同様に現像して発色感度[試料No.7を100とする]、かぶり及び最高濃度を算出した。

その結果を表3に示す。

表 3

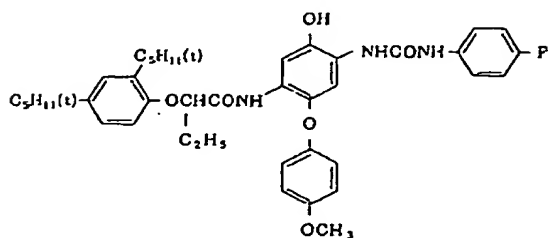
試料 No.	発色感度 (絶対値)	かぶり	最高濃度
7	100	0.06	2.78
8	89	0.07	2.12

表3に示す如く、本発明のカプラーを使用した試料No.7は、比較カプラーを使用した試料No.8と比べて発色感度及び最高濃度が高く、かつかぶりが高くなる傾向はないので重層フィルムに用いても効果的であることが判る。従って、このことから本発明のカプラーを使用することにより高感度のカラーフィルムや低露量化、さらにカプラー使用量を減少することにより薄膜化した感光材料を作成することができる。

実施例 4

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体上に、下記の各層を支持体側より順次塗設し、ハロ

比較カプラー(21)



ゲン化銀カラー写真感光材料試料No.9を作成した。

層1・・・1.2g/㎡のゼラチン、0.32g/㎡(銀換算、以下同じ)の寄感性塩臭化銀乳剤(臭化銀含有率80モル%)、0.50g/㎡のジオクチルフタレートに溶解した0.80g/㎡のイエローカブラー(Y-1)を含有する層。

層2・・・0.70g/㎡のゼラチン、12ag/㎡のイラジエーション防止染料(AI-1)、6ag/㎡の(AI-2)からなる中間層。

層3・・・1.25g/㎡のゼラチン、0.25g/㎡の銀感性塩臭化銀乳剤(臭化銀含有率70モル%)、0.30g/㎡のジオクチルフタレートに溶解した0.52g/㎡のマゼンタカブラー(M-1)を含有する層。

層4・・・1.20g/㎡のゼラチンからなる中間層。

層5・・・1.20g/㎡のゼラチン、0.30g/㎡の赤感性塩臭化銀乳剤(臭化銀含有率70モル%)、0.20g/㎡のジオクチルフタレートに溶解

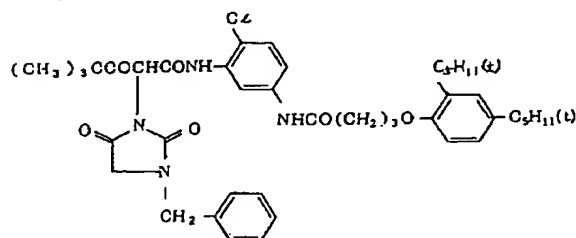
した 9×10^{-6} モル/㎡の例示化合物(9)及び 5×10^{-6} モル/㎡の4-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシカルボニル)-2,5-ジ-tert-ブチルフェノールを含有する層。

層6・・・1.00g/㎡のゼラチン及び0.20g/㎡のジオクチルフタレートに溶解した0.30g/㎡の紫外線吸収剤(UV-1)を含有する層。

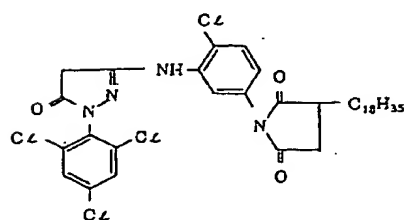
層7・・・0.50g/㎡のゼラチンを含有する層。

なお、硬膜剤として、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウムを層2、4及び7中に、それぞれゼラチン1g当り0.017gになるように添加した。

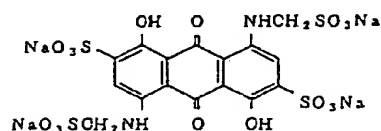
(Y-1)



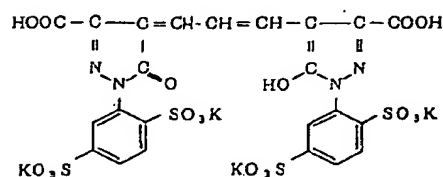
(M-1)



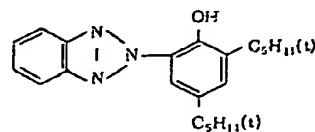
(AI-1)



(AI-2)



(UV-1)



また、前記試料No.1における層5の例示化合物(9)を同モルの例示化合物(1)、(3)、(11)及び下記比較化合物(E)、(F)に代えた以外は上記試料No.9と同様にして試料No.10～No.14を作成した。

上記感光材料試料No.9～14各々を光学ウェッジを通して露光後、次の処理を行った。

処理工程(38℃)

発色現像	3分30秒
漂白定着	1分30秒
水洗	1分
乾燥	60～80℃ 2分

各処理液の組成は下記の通りである。

〔発色現像液〔1〕〕

純水	800ml
ベンジルアルコール	15ml
硫酸ヒドロキシアミン	2.0g
臭化カリウム	1.5g
塩化ナトリウム	1.0g
亜硫酸カリウム	2.0g

純水を加えて1ℓとし、アンモニア水又は希硫酸にてpH=7.0に調整する。

上記処理後の各試料について赤色光により濃度測定を行い、センチメートルを求め、最大濃度(Dm)、相対濃度(試料No.9を濃度100とする相対値)及びカブリ(Fog)を求めた。その結果を表4に示す。

以下余白

トリエタノールアミン 2.0g

N-エチル-N-β-メタンスルホン

アミドエチル-3-メチル-4-アミノ

アニリン硫酸塩 4.5g

1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホス

ホン酸(60%水溶液) 1.5ml

炭酸カリウム 32g

Whitex BB(50%水溶液) 2ml

(蛍光増白剤、住友化学工業社製)

純水を加えて1ℓとし20%水酸化カリウム又は10%希硫酸でpH=10.2に調整する。

〔漂白定着液〕

純水 550ml

エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)

アンモニウム塩 65g

チオ硫酸アンモニウム 85g

亜硫酸水素ナトリウム 10g

メタ亜硫酸ナトリウム 2g

エチレンジアミン四酢酸-2ナトリウム 20g

臭化ナトリウム 10g

表4

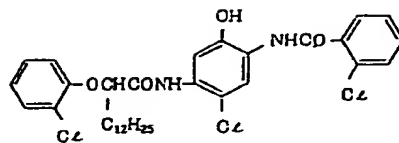
試料 No.	カプラー	Dm	Fog	相対 濃度	露光 性	感熱 性	耐熱 性
9	例示化合物(9)	2.56	0.05	100	89	95	95
10	例示化合物(1)	2.46	0.04	92	88	92	90
11	例示化合物(3)	2.45	0.05	90	84	90	89
12	例示化合物(11)	2.39	0.03	89	92	98	93
13	比較化合物(E)	1.80	0.05	72	44	73	80
14	比較化合物(F)	1.98	0.05	76	55	84	86

又4から明らかなように本発明のカプラーは高い経度染色性を有しており、かつかぶりが少ない優れたカプラーであることが判る。

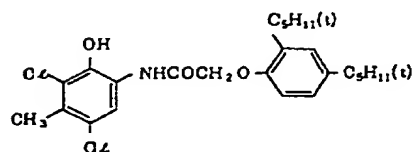
また本発明のカプラーは耐光性、耐熱性、耐湿性共に優れた保存性を有していることが判る。

以下余白

比較カプラー〔E〕



比較カプラー〔F〕



特許出願人 小西六写真工業株式会社
代理人 弁理士 坂口 信昭
(ほか1名)